

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80655

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 143/04

C 0 9 D 143/04

B 0 5 D 1/36

B 0 5 D 1/36

B

C 0 9 D 133/14

C 0 9 D 133/14

163/00

163/00

167/02

167/02

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-244367

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 野浦 公介

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 湯川 嘉之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 雑賀 政昭

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高固形分塗料組成物及びそれを用いる上塗り塗膜形成方法

(57) 【要約】

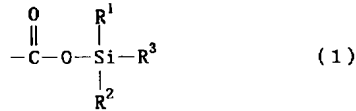
【課題】優れた耐酸性を有する塗膜を形成でき、しかも低温硬化性、貯蔵安定性及びリコート付着性に優れた上で、十分に高固形分化された新規な有機溶剤型加熱硬化性高固形分塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 酸価50～500mg KOH/gのカルボキシル基含有化合物であって、そのカルボキシル基が特定のシリル化されたカルボキシル基である化合物、(B) 1分子中にエポキシ基、水酸基及び必要に応じて加水分解性アルコキシシリル基を有するビニル系重合体(B-1)、及び数平均分子量1,000未満のエポキシ化合物(B-2)から選ばれる少なくとも1種のエポキシド、並びに(C) 架橋重合体微粒子、を含有し、且つ固形分濃度が65重量%以上であることを特徴とする有機溶剤型熱硬化性高固形分塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 酸価 50～500 mg KOH/g のカルボキシル基含有化合物であって、そのカルボキシル基の 20 モル%以上が下記一般式

【化 1】

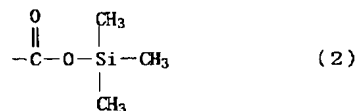


(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ同一又は異なって、炭素原子数 1～18 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、フェニル基、アリール基、トリメチルシロキシ基、水素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、 $\text{R}^3$  は、炭素原子数 1～18 のアルキル基、フェニル基、アリール基又はトリメチルシロキシ基を示す。) で表されるシリル化されたカルボキシル基である化合物、

(B) 1 分子中にエポキシ基、水酸基及び必要に応じて加水分解性アルコキシシリル基を有するビニル系重合体 (B-1)、及び数平均分子量 1,000 未満のエポキシ化合物 (B-2) から選ばれる少なくとも 1 種のエポキシド、並びに (C) 架橋重合体微粒子、を含有し、且つ固形分濃度が 65 重量%以上であることを特徴とする有機溶剤型熱硬化性高固形分塗料組成物。

【請求項 2】 化合物 (A) において、シリル化されたカルボキシル基が、下記一般式

【化 2】



で表される基である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 化合物 (A) において、酸価 50～500 mg KOH/g のカルボキシル基含有化合物が、1 分子中に酸無水基をハーフエステル化してなる基を有するビニル系重合体及び／又はポリオールと 1, 2-酸無水物との付加反応により生成する数平均分子量 1,000 未満のハーフエステルである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 エポキシド (B) が、エポキシ化合物 (B-2) のみ又はビニル系重合体 (B-1) とエポキシ化合物 (B-2) との併用である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 エポキシド (B) であるビニル系重合体 (B-1) が、エポキシ基含有量 0.5～5.0 ミリモル/g、水酸基価 10～200 mg KOH/g、加水分解性アルコキシシリル基含有量 0～5.0 ミリモル/g のアクリル系重合体である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】 架橋重合体微粒子 (C) が、分子内に少なくとも 2 個のラジカル重合可能な不飽和基を有する重合性モノマー及びその他のラジカル重合性不飽和モノマーを、分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合せしめて得られる架橋重合体微粒子、及び／

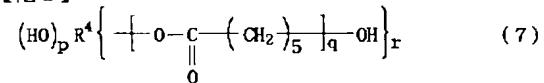
又はアルコキシシリル基含有ビニル単量体を必須単量体成分として含有する重合体を分散安定剤樹脂として用い、該分散安定剤樹脂の存在下に有機液体中でラジカル重合性不飽和単量体を重合させて得られる架橋重合体微粒子である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 化合物 (A) とエポキシド (B) との配合割合が、前者のカルボキシル基及びシリル化されたカルボキシル基の合計の基と後者のエポキシ基との当量比で 1:0.5～0.5:1 となる割合であり、架橋重合体微粒子 (C) の配合割合が、化合物 (A) とエポキシド (B) との合計量 100 重量部に対して 1～20 重量部である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】 更に、(D) 分子量 1,000 未満で且つ水酸基価 120～1,000 mg KOH/g のポリオール化合物を含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】 ポリオール化合物 (D) が、一般式

【化 3】



(式中、 $\text{R}^4$  は、炭素原子数 2～10 を有する ( $p+r$ ) 価の炭化水素基を示す。 $q$  は 1～3 の整数を、 $p$  は 0～2 の整数を、 $r$  は 1～3 の整数を、( $p+r$ ) は 2～4 の整数を、それぞれ示す。) で表される化合物である請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】 素材に着色ベースコート及びクリアトップコートを順次形成させてなる上塗り塗膜形成方法において、クリアトップコートを形成する塗料が、請求項 1 記載の塗料組成物であることを特徴とする上塗り塗膜形成方法。

【請求項 11】 素材に着色ベースコートを形成する塗料を塗装した後、未硬化の着色ベースコートの上にクリアトップコートを形成する塗料を塗装し、ついで両塗膜を加熱硬化させることを特徴とする 2 コート 1 ベーク方式による請求項 10 記載の上塗り塗膜形成方法。

【請求項 12】 着色ベースコートを形成する塗料が、水性塗料又はスプレー塗装時の固形分濃度が 15～65 重量%の有機溶剤型塗料であり、クリアトップコートを形成する塗料が、スプレー塗装時の固形分濃度が 65 重量%以上の有機溶剤型塗料である請求項 10 に記載の上塗り塗膜形成方法。

【請求項 13】 請求項 10 に記載の塗膜形成方法によって塗膜が形成された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な有機溶剤型熱硬化性高固形分塗料組成物及びそれを用いる上塗り塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車外板等の上塗り塗装用塗料就中ク

リヤートップコート用塗料においては、近年、酸性雨による塗膜のエッチングやシミ状汚れが世界中で問題となっている。従来、耐酸性の塗膜を形成できる上塗り塗装用塗料として、種々の塗料が提案されているが（特開昭 6 2 - 1 8 7 7 4 9 号、特開平 6 - 1 6 6 7 4 1 号等）、低温硬化性、貯蔵安定性及びリコート付着性のいずれかが不十分であった。

【0 0 0 3】一方、塗料の分野においても、大気汚染の深刻化及び省資源の要請から、有機溶剤の使用規制への対策が急務となっている。その方策の 1 つとして、塗料中の有機溶剤の量を減らして固形分濃度を高くしたいいわゆる高固形分塗料の開発が要望されているが、十分な塗膜性能を保持した上で、例えば 6 5 重量%以上の高固形分分化を達成することは容易ではない。

【0 0 0 4】本願人は、先に、十分な耐酸性を有する塗膜を形成でき、しかも低温硬化性、貯蔵安定性及びリコート付着性にも優れた高固形分塗料として、カルボキシル基含有化合物、1 分子中にエポキシ基、水酸基及び加水分解性アルコキシシリル基を有するビニル系重合体、反応性オルガノポリシロキサン、並びに架橋重合体微粒子を含有する塗料組成物を提案した（特開平 9 - 1 4 3 4 2 1 号）。

【0 0 0 5】しかしながら、かかる塗料組成物においても高固形分分化は必ずしも十分ではなく、大気汚染防止及び省資源の観点から、更なる高固形分分化を図る必要がある。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた耐酸性を有する塗膜を形成でき、しかも低温硬化性、貯蔵安定性及びリコート付着性に優れた上で、十分に高固形分分化された新規な有機溶剤型加熱硬化性高固形分塗料組成物を提供することにある。

【0 0 0 7】本発明の他の目的は、上記高固形分塗料を用いる上塗り塗膜形成方法を提供することにある。

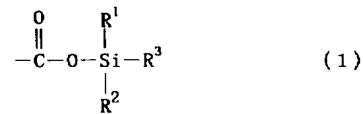
【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した。その結果、特開平 9 - 1 4 3 4 2 1 号の塗料組成物において、カルボキシル基含有化合物を特定のシリル化を施して用いることにより、カルボキシル基に基づく増粘を抑制でき、更なる高固形分分化を達成できること、この際反応性オルガノポリシロキサンの配合は省略できること等を見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

【0 0 0 9】即ち、本発明は、（A）酸価 5 0 ～ 5 0 0 m g K O H / g のカルボキシル基含有化合物であって、そのカルボキシル基の 2 0 モル%以上が下記一般式

【0 0 1 0】

【化 4】



【0 0 1 1】（式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ同一又は異なって、炭素原子数 1 ～ 1 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシル基、フェニル基、アリール基、トリメチルシロキシ基、水素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、 $\text{R}^3$  は、炭素原子数 1 ～ 1 8 のアルキル基、フェニル基、アリール基又はトリメチルシロキシ基を示す。）で表されるシリル化されたカルボキシル基である化合物、（B）1 分子中にエポキシ基、水酸基及び必要に応じて加水分解性アルコキシシリル基を有するビニル系重合体（B - 1）、及び数平均分子量 1, 0 0 0 未満のエポキシ化合物（B - 2）から選ばれる少なくとも 1 種のエポキシド、並びに（C）架橋重合体微粒子、を含有し、且つ固形分濃度が 6 5 重量%以上であることを特徴とする有機溶剤型熱硬化性高固形分塗料組成物に係る。

【0 0 1 2】また、本発明は、素材に着色ベースコート及びクリアトップコートを順次形成させてなる上塗り塗膜形成方法において、クリアトップコートを形成する塗料が、上記の塗料組成物であることを特徴とする上塗り塗膜形成方法にも係る。

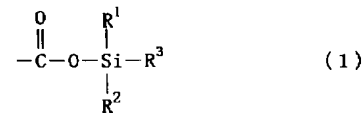
【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】以下、本発明塗料組成物の各成分について、具体的に説明する。

【0 0 1 4】本発明で用いる化合物（A）は、酸価 5 0 ～ 5 0 0 m g K O H / g のカルボキシル基含有化合物であって、そのカルボキシル基の 2 0 モル%以上が一般式

【0 0 1 5】

【化 5】



【0 0 1 6】（式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ同一又は異なって、炭素原子数 1 ～ 1 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシル基、フェニル基、アリール基、トリメチルシロキシ基、水素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、 $\text{R}^3$  は、炭素原子数 1 ～ 1 8 のアルキル基、フェニル基、アリール基又はトリメチルシロキシ基を示す。）で表されるシリル化されたカルボキシル基である化合物である。

【0 0 1 7】上記一般式（1）において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  における炭素原子数 1 ～ 1 8 のアルキル基としては、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、ヘキシル、2 - エチルヘキシル、n - オクチル、ドデシル、オクタデシル基などを挙げることができ、アリール基としては、ベン

ジル、フェネチル、トリルなどを挙げることができる。  
R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>における炭素原子数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、ヘキソキシ基などを挙げることができる。

【0018】化合物(A)を得るための、シリル化する前のカルボキシ基含有化合物は、得られる塗膜の硬化性、耐酸性、耐擦り傷性、塗料の貯蔵安定性などの点から、酸価50～500mg KOH/gであることが必要である。好ましくは、酸価80～300mg KOH/gのカルボキシ基を有する化合物である。

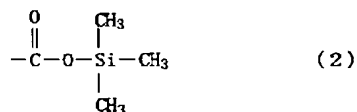
【0019】また、塗料組成物の固形分濃度を65重量%以上の高固形分とする点から、該カルボキシ基含有化合物のカルボキシ基の20モル%以上がシリル化されていることが必要である。また、カルボキシ基の50モル%以上がシリル化されていることが、好ましい。

【0020】さらに、化合物(A)中、シリル化されたカルボキシ基が酸価10～500mg KOH/g、好ましくは16～300mg KOH/gであることが好適である。

【0021】化合物(A)におけるシリル化されたカルボキシ基としては、一般式(1)で表される基のうち、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のいずれもが、メチル基又はエチル基で表される基であることが反応性及び硬化時において揮散するシリル化合物の揮発量が少ない点から好ましく、特に、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のいずれもがメチル基である、下記一般式(2)で表されるトリメチルシロキシカルボニル基が好適である。

【0022】

【化6】



【0023】上記シリル化する前のカルボキシ基含有化合物としては、例えば、以下の1分子中にカルボキシ基を有するビニル系重合体(A-1)及びカルボキシ基含有ポリエステル化合物(A-2)を挙げることができる。

【0024】(A-1)：1分子中にカルボキシ基を有するビニル系重合体である。該重合体としては、カルボキシ基を有するビニルモノマーとその他のビニルモノマーとの共重合体を挙げることができる。また、好ましいものとして、1分子中に酸無水基をハーフエステル化してなる基を有するビニル系重合体等を挙げることができる。

【0025】上記カルボキシ基を有するビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸など；無水マレイン

酸、無水イタコン酸等の酸無水基を有するビニルモノマーの酸無水基をハーフエステル化してなる基を有するビニルモノマーを挙げることができる。

【0026】ここで、酸無水基をハーフエステル化してなる基とは、酸無水基に脂肪族モノアルコールを付加し開環して(即ちハーフエステル化して)得られるカルボキシ基とカルボン酸エステル基とからなる基を意味する。以下、この基を単にハーフエステル基ということがある。

【0027】また、1分子中にハーフエステル基を有するビニル系重合体としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水基を有するビニルモノマーとその他のビニルモノマーとの共重合体における酸無水基をハーフエステル化してなる共重合体を挙げることができる。

【0028】共重合体にハーフエステル基を導入する場合、上記ハーフエステル化は、共重合反応の前後のいずれに行ってもよい。

【0029】ハーフエステル化に使用される脂肪族モノアルコールとしては、低分子量のモノアルコール類、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、イソブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等が挙げられる。ハーフエステル化の反応は、通常の方法に従い、通常室温から80℃程度の温度で、必要ならば3級アミンを触媒として用いて行なうことができる。

【0030】ビニル系共重合体を得るためのその他のビニルモノマーとしては、例えば、水酸基を有するビニルモノマー；(メタ)アクリル酸エステル類；ビニルエーテル及びアリールエーテル；オレフィン系化合物及びジエン化合物；炭化水素環含有不飽和単量体；含窒素不飽和単量体等を挙げることができる。

【0031】水酸基を有するビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールと(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸とのモノエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和モノマーとのモノエーテル；無水マレイン酸や無水イタコン酸のような酸無水基含有不飽和化合物と、エチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とのモノエステル化物又はジエステル化物；ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アリールアルコール等；2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；α、β-不飽和カルボン酸

と、カージュラ E 10 (シェル石油化学 (株) 製、商品名) や  $\alpha$ -オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物; グリシジル (メタ) アクリレートと酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸、脂肪酸類のような塩基酸との付加物; 上記水酸基含有モノマーとラクトン類 (例えば  $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン) との付加物等を挙げることができる。

【0032】 (メタ) アクリル酸エステル類の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル; アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~18のアルコキシアルキルエステル等が挙げられる。

【0033】 ビニルエーテル及びアリールエーテルとしては、例えば、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類; シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類; フェニルビニルエーテル、トリビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類; アリルグリシジルエーテル、アリルエチルエーテル等のアリルエーテル類等が挙げられる。

【0034】 オレフィン系化合物及びジエン化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0035】 炭化水素環含有不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、フェニル (メタ) アクリレート、フェニルエチル (メタ) アクリレート、フェニルプロピル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アク

リレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、p-tert-ブチル安息香酸と (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルとのエステル化物、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0036】 含窒素不飽和単量体としては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等の含窒素アルキル (メタ) アクリレート; アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等の重合性アミド類; 2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジン等の芳香族含窒素モノマー; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ニトリル; アリルアミン等が挙げられる。

【0037】 共重合手法は、一般的なビニルモノマーの重合法を用いることができるが、汎用性やコスト等を考慮して、有機溶剤中における溶液型ラジカル重合法が最も適している。即ち、キシレン、トルエン等の芳香族溶剤; メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤; 酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、3-メトキシブチルアセテート等のエステル系溶剤; n-ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤等の溶剤中でアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等の重合開始剤の存在下、60~150℃程度の範囲内で共重合反応を行なうことによって、容易に目的の重合体を得ることができる。

【0038】 カルボキシル基、ハーフエステル基又は酸無水基を有するビニルモノマー及びその他のビニルモノマーの各モノマーの共重合量は、通常、全モノマー中、次のような割合とするのが適当である。即ち、カルボキシル基、ハーフエステル基又は酸無水基を有するビニルモノマーは、硬化性と貯蔵安定性の観点から、5~40重量%程度、好ましくは10~30重量%であるのが良い。また、その他のビニルモノマーは、60~95重量%程度、好ましくは70~90重量%であるのが適当である。また、その他のビニルモノマーのうちスチレンの使用量は、硬化塗膜の耐候性の観点から、20重量%程度までとするのが適当である。尚、酸無水基を有するビニルモノマーを使用した場合は、重合後に、ハーフエステル化することは、前記の通りである。

【0039】また、化合物(A-1)は、塗膜の耐候性、後記(B)成分であるエポキシドとの相溶性の点から、数平均分子量2,000~10,000の範囲内のアクリル系重合体であるのが好ましい。

【0040】(A-2):カルボキシル基含有ポリエステル化合物である。該化合物としては、例えばカルボキシル基含有ポリエステル系重合体、ポリオールと1,2-酸無水物との付加反応により生成する数平均分子量1,000未満の低分子量ハーフエステル(以下、「低分子量ハーフエステル」ということがある。)等を挙げることができる。また、好ましいものとして、低分子量ハーフエステル等を挙げることができる。

【0041】上記カルボキシル基含有ポリエステル系重合体は、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の多価カルボン酸との縮合反応によって容易に得ることができる。例えば、多価カルボン酸のカルボキシル基過剰の配合条件下で1段階の反応により、カルボキシル基含有ポリエステル系重合体を得られるし、又逆に多価アルコールの水酸基過剰の配合条件下でまず水酸基末端のポリエステル系重合体を合成した後、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等の酸無水基含有化合物を後付加させることによってカルボキシル基含有ポリエステル系重合体を得ることができる。

【0042】得られるカルボキシル基含有ポリエステル系重合体の数平均分子量は、通常、1,000以上であり、1,100~2,000程度であるのが好適である。

【0043】前記低分子量ハーフエステルは、ポリオールと1,2-酸無水物とを、酸無水物の開環反応が起こり、実質上、生成したカルボキシル基によるポリエステル化反応が起こらない条件下で反応することにより得られる。そのような反応生成物は低分子量でありかつ狭い分子量分布を有している。また、それらは組成物中において低い揮発性有機物含有量を示し、しかも得られた塗膜中において優れた特性を付与する。

【0044】低分子量ハーフエステルの数平均分子量は、通常、1,000未満であり、400~900であるのが好適である。

【0045】低分子量ハーフエステルは、ポリオールと1,2-酸無水物とを不活性雰囲気、例えば窒素雰囲気下に、溶剤の存在下に行われる。好適な溶剤の例としては、例えば、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；又は他の有機溶剤、例えばジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0046】反応温度は、150℃程度以下の低い温度が好ましい。具体的には、通常70~150℃程度が好ましく、90~120℃程度がより好ましい。150℃を越える温度ではポリエステル化反応が起こり望ましくない。また、70℃より低い温度では十分な反応速度が得られず好ましくない。

【0047】反応時間は基本的には反応温度に多少依存して変化するが、通常、10分~24時間程度である。

【0048】1,2-酸無水物：ポリオールの当量比は、該酸無水物を単官能として計算して、約0.8:1~1.2:1の範囲内で所望のハーフエステルを最大限に得ることができる。

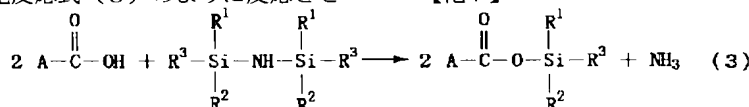
【0049】低分子量ハーフエステルの調製に用いられる該酸無水物は、炭素原子数約4~32を有するものである。そのようなものの例としては脂肪族、環状脂肪族、オレフィン系及び環状オレフィン系酸無水物及び芳香族酸無水物が挙げられる。置換脂肪族及び置換芳香族酸無水物はその置換基が酸無水物の反応性又は得られたハーフエステルの特性に悪影響を与えない限りにおいて、前記脂肪族及び芳香族酸無水物の中に含まれる。置換基の例としては、クロル、アルキル基及びアルコキシ基が挙げられる。酸無水物の例としてはコハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、アルキルヘキサヒドロフタル酸無水物(例えばメチルヘキサヒドロフタル酸無水物)、テトラフルオロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、クロレンド酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物及びマレイン酸無水物が挙げられる。

【0050】使用し得るポリオールは炭素数約2~20を有するものである。好ましくはジオール類、トリオール類及びそれらの混合物が挙げられる。そのようなものの例としては、炭素数2~10を有するポリオールが挙げられる。好適なものの例としては脂肪族ポリオール、例えばエチレングリコール、1,2-プロパングリコール、1,3-プロパングリコール、1,4-ブタングリコール、1,5-ペンタングリコール、グリセロール、1,2,3-ブタントリオール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ペンタエリスリトール及び1,2,3,4-ブタントリオールが挙げられる。芳香族ポリオール、例えばビスフェノールA及びビス(ヒドロキシメチル)キシレンを用いてもよい。

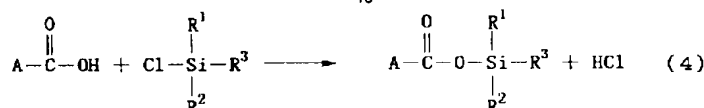
【0051】上記カルボキシル基含有化合物のカルボキシル基をシリル化する方法としては、例えば、下記

(I)、(II)の方法などを挙げることができる。

【0052】(I)カルボキシル基含有化合物とイミノジシラン化合物とを下記反応式(3)のように反応させ



【0054】(II)カルボキシル基含有化合物とクロロシラン化合物とを下記反応式(4)のように反応させる方法。



【0056】上記反応式(3)及び(4)において、

【0057】

【化9】



【0058】は、カルボキシル基含有化合物を表し、Aはカルボキシル基含有化合物におけるカルボキシル基以外の残基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、前記と同様の意味を有する。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

【0059】化合物(A)の製造において、例えば、前記(A-1)、(A-2)などのカルボキシル基含有化合物を上記のように反応させてシリル化することによって化合物(A)を得ることができるが、次の方法によっても化合物(A)を得ることができる。

【0060】例えば、カルボキシル基含有化合物が、化合物(A-1)の場合には、共重合の際に、ハーフエステル基を有するビニルモノマーのかわりに、ハーフエステル基のカルボキシル基を予めシリル化したビニルモノマーを使用して共重合させることによって化合物(A)を得ることができる。

【0061】化合物(A)におけるシリル化されたカルボキシル基は、加熱硬化時にシリル基が解離してフリーのカルボキシル基が再生する。この再生したカルボキシル基は、(B)成分中のエポキシ基と架橋反応することができる。解離したシリル基は、通常、シリル化合物として系外へ揮散していく。

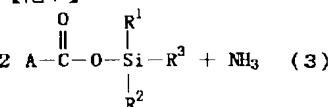
【0062】本発明組成物におけるエポキシド(B)は、1分子中にエポキシ基、水酸基及び必要に応じて加水分解性アルコキシシリル基を有するビニル系重合体(B-1)及び数平均分子量1,000未満のエポキシ化合物(B-2)から選ばれる少なくとも1種のエポキシドである。また、エポキシド(B)は、通常、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する。

【0063】ビニル系重合体(B-1)は、エポキシ基を有するビニルモノマー、水酸基を有するビニルモノマ

る方法。

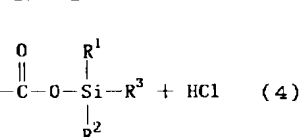
【0053】

【化7】



【0055】

【化8】



一、必要に応じて加水分解性アルコキシシリル基を有するビニルモノマー及びその他のビニルモノマーを、前記化合物(A-1)の場合と同様の常法により共重合させることによって容易に得ることができる。

【0064】エポキシ基を有するビニルモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等を挙げることができる。必要に応じて使用される加水分解性アルコキシシリル基を有するビニルモノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等を挙げることができ、これらの内、低温硬化性及び貯蔵安定性の観点から、加水分解性アルコキシシリル基がメトキシシリル基又はエトキシシリル基であるものが好ましい。水酸基を有するビニルモノマー及びその他のビニルモノマーは、前記のものと同様である。

【0065】エポキシ基を有するビニルモノマー、水酸基を有するビニルモノマー、加水分解性アルコキシシリル基を有するビニルモノマー及びその他のビニルモノマーの各モノマーの共重合量は、通常、全モノマー中、次のような割合とするのが適当である。即ち、エポキシ基を有するビニルモノマーは、硬化性、貯蔵安定性、塗膜の耐酸性の観点から、5~60重量%程度、好ましくは10~40重量%であるのが良い。水酸基を有するビニルモノマーは、硬化性、貯蔵安定性、塗膜の耐酸性、耐水性の観点から、3~50重量%程度、好ましくは5~30重量%であるのが良い。加水分解性アルコキシシリル基を有するビニルモノマーは、硬化性、塗膜の耐酸性及び耐擦り傷性の向上を目的として、必要に応じて配合

されるものであり、配合量は40重量%程度以下、好ましくは5～20重量%であるのが良い。また、その他のビニルモノマーは、10～80重量%程度、好ましくは20～50重量%であるのが適当である。また、その他のビニルモノマーのうちスチレンの使用量は、硬化塗膜の耐候性の観点から、20重量%程度までとするのが適当である。

【0066】上記共重合量の範囲で重合することにより、得られる重合体(B-1)は、通常、エポキシ基含有量が0.5～5.0ミリモル/g、好ましくは0.8～2.5ミリモル/g、水酸基価が10～200mgKOH/g、好ましくは30～120mgKOH/g、加水分解性アルコキシシリル基含有量が0～5.0ミリモル/g、好ましくは1.0～3.0ミリモル/gのものとなる。

【0067】また、重合体(B-1)は、硬化性、硬化塗膜の耐候性及び高固形分化の観点から、数平均分子量1,000～10,000、好ましくは1,000～4,000の範囲内のアクリル系重合体であるのが好適である。

【0068】本発明においては、エポキシド(B)として、ビニル系重合体(B-1)に代えて、エポキシ化合物(B-2)のみを使用するか又はビニル系重合体(B-1)とエポキシ化合物(B-2)を併用することができ、これにより、塗料組成物を更に一層高固形分化できる。ビニル系重合体(B-1)とエポキシ化合物(B-2)を併用する場合の併用割合は、特に制限されないが、通常、前者：後者の固形分で90：10～50：50程度であるのが好ましい。

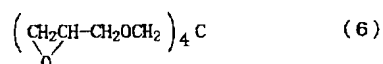
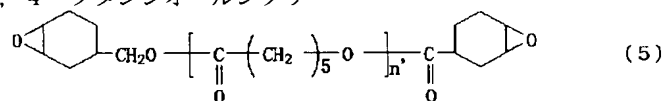
【0069】前記エポキシ化合物(B-2)としては、数平均分子量が1,000未満のエポキシ化合物であれば特に制限なく使用することができる。エポキシ化合物(B-2)の数平均分子量が1,000以上になると粘度が高くなって高固形分塗料が得られ難くなる。エポキシ化合物(B-2)は、通常、分子中に加水分解性アルコキシシリル基を有していない。エポキシ化合物(B-2)としては、数平均分子量160～800程度、エポキシ当量80～400程度であることが好ましい。

【0070】エポキシ化合物(B-2)の代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリ

シジエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジエーテル、グリセリンジグリシジエーテル、ジグリセリントトラグリシジエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジエーテル、2,6-ジグリシジフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジエーテル、トリグリシジイソシアヌレート、ジグリシジアミン、ジグリシジベンジルアミン、フタル酸ジグリシジエーテル、ビスフェノールAジグリシジエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジエーテル、ジペンテンジオキサイド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、エポリドGT300(ダイセル化学工業(株)製、3官能脂環式エポキシ化合物)、エポリドGT400(ダイセル化学工業(株)製、4官能脂環式エポキシ化合物)；エポリドGT301、同GT302、同GT303(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環ε-カプロラクトン鎖含有3官能脂環式エポキシ化合物)；エポリドGT401、同GT402、同GT403(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環ε-カプロラクトン鎖含有4官能脂環式エポキシ化合物)；エポコート828、同834、同1001、(以上、いずれも油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)；エポコート154(油化シェルエポキシ(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、下記式(5)で表されるセロキサイド2081、同2082、同2083(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、下記式(5)において、n'=1のものがセロキサイド2081、n'=2のものがセロキサイド2082、n'=3のものがセロキサイド2083)；下記式(6)で表されるデナコールEX-411(ナガセ化成(株)製)などを挙げるができる。

【0071】

【化10】



【0072】(式(5)において、n'は、1～3の整数を示す。)



【0073】本発明に用いる架橋重合体微粒子（C）は、所定のカルボキシル基含有化合物（A）、及びエポキシド（B）の各成分や溶剤に溶解せず、しかも、本発明組成物中に安定に分散しうる架橋された粒子状重合体である。（C）成分は、（A）及び（B）成分を含有する塗料に対して、チキソトロピー性を付与する目的で添加されるものである。

【0074】即ち、上記（A）及び（B）成分を含有する塗料は、実質的にニュートンの流動特性を示すので、例えば基材を垂直にして塗装作業を行う場合や、かかる塗装の後に行われる焼き付け時における温度上昇に伴ってタレ、ハジキ等が生じたりする等の種々の塗膜欠陥が現れる。ところが、上記（A）及び（B）成分を含有する塗料に、架橋重合体微粒子（C）を添加した場合には、静置時における見かけ上の粘度は大きくなるものの、スプレー時等のごとく、高剪断応力が加わるような場合には、十分に粘度が小さくなって、タレを生じることなく、容易にスプレー作業が出来るようになるし、しかも、基材への塗着ののち、数秒ないしは数分間を経た時点で、すでにチキソトロピー性を発現し、ハジキ等の塗膜欠陥が生じなくなるというように、塗膜欠陥の予防効果が十分に働くことになる。

【0075】該架橋重合体微粒子（C）の具体例としては、水性エマルジョンないしは水性サスペンション重合法又は非水分散型重合法によって得られる公知の分子内架橋された微粒子状重合体を使用可能である。このうち、水性エマルジョンないしは水性サスペンション重合法によって得られる分子内架橋構造を有する微粒子重合体は、水の蒸発もしくは共沸又は重合体（粒子）の沈殿もしくは凝集等の、物理的ないしは化学的手段によって、固形物の形で以て分離せしめることも出来るし、あるいは、こうした物理的ないしは化学的手段を施すに際して、目的とする架橋重合体微粒子の媒体を、直接、水から他の樹脂や有機溶剤等に置き換えることも出来る。

【0076】本発明においては、架橋重合体微粒子（C）として、特開平 3-66770 号公報に開示されているような分子内に少なくとも 2 個のラジカル重合可能な不飽和基を有する重合性モノマー及びその他のラジカル重合性不飽和モノマーを分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合せしめて得られる架橋重合体微粒子を好適に使用できる。この場合には、分子内に少なくとも 2 個のラジカル重合可能な不飽和基を有する重合性モノマーにより、重合体微粒子が内部架橋されている。

【0077】また、架橋重合体微粒子（C）として、特開平 1-95116 号公報に開示されているようなアルコキシシリル基含有ビニル単量体を必須単量体成分として含有する重合体を分散安定剤樹脂として用い、該樹脂存在下有機液体中でラジカル重合性不飽和単量体を重合させて得られる該有機液体に不溶性の微粒子重合体の非

水分散液も好適に使用できる。この場合には、分散安定剤樹脂中のアルコキシシリル基含有ビニル単量体に基づくアルコキシシリル基同士や該アルコキシシリル基と重合体微粒子中の水酸基等の官能基とが反応して架橋されている。また、更に、上記微粒子重合体を形成するラジカル重合性不飽和単量体として分子内に少なくとも 2 個のラジカル重合可能な不飽和基を有する重合性モノマー、アルコキシシリル基含有ビニルモノマー又は相補的官能基の組み合わせとなる 2 種類のモノマーを使用し、重合体微粒子を更に内部架橋しても良く、内部架橋することが好ましい。

【0078】上記相補的官能基の組み合わせとしては、イソシアネート基と水酸基の組み合わせ、カルボキシル基とエポキシ基の組み合わせ等を例示できる。この場合に使用するモノマーである、イソシアネート基含有ビニルモノマーとしては、例えば、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、*m*-イソプロベニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。水酸基含有ビニルモノマーとしては、前記したものを挙げる事ができ、中でも 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを好適に使用できる。カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。エポキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0079】こうした架橋重合体微粒子は、架橋密度が高く、トルエンや酢酸エチル等のような、ポリマー溶解力の大きい溶剤中においても、実質的に、非膨潤性で、かつ、非融着性であり、しかも、かかる溶解力の大きい溶剤を含むバインダー樹脂溶液又は分散液に添加される場合に、該溶液（分散液）の粘度を上げることなく、樹脂含有率の高い、つまり、高固形分の溶液（分散液）の取得を実現することができる。また、かかる架橋重合体微粒子を配合した組成物は、乾燥後においては、該微粒子とバインダー樹脂とが、共に硬化塗膜を形成する。

【0080】また、架橋重合体微粒子（C）としては、平均粒子径が 0.01~2  $\mu$ m 程度、好ましくは 0.05~0.5  $\mu$ m 程度であるのが適当である。平均粒子径がこの範囲にあるとタレ防止効果及び塗膜の良好な仕上り外観の両者を達成し易い。

【0081】本発明組成物における必須成分である所定のカルボキシル基含有化合物（A）、エポキシド（B）、及び架橋重合体微粒子（C）の配合割合は、化合物（A）とエポキシド（B）との配合割合が前者のカルボキシル基及びシリル化されたカルボキシル基の合計の基と後者のエポキシ基との当量比で 1:0.5~0.5:1 となる割合であり、架橋重合体微粒子（C）の配合割合が化合物（A）とエポキシド（B）との合計量 100 重量部に対して 1~20 重量部となる割合であるのが、硬化性、タレ防止性、塗膜の耐酸性、仕上がり外観

10

20

30

40

50

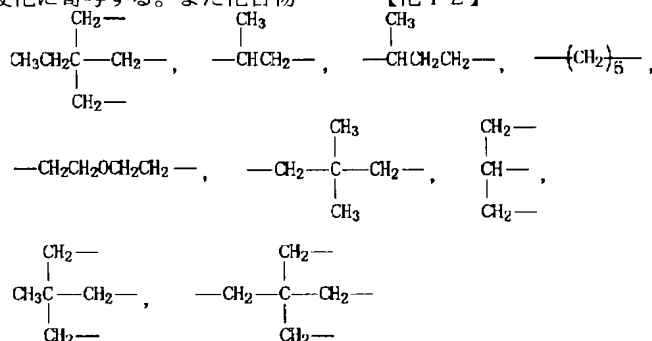
等の点から、好ましい。

【0082】より好ましい配合割合は、化合物（A）とエポキシド（B）との配合割合が前者のカルボキシル基及びシリル化されたカルボキシル基の合計の基と後者のエポキシ基との当量比で1：0.6～0.6：1となる割合であり、架橋微粒子重合体（C）の配合割合が化合物（A）とエポキシド（B）との合計量100重量部に対して1～10重量部となる割合である。

【0083】本発明組成物においては、（D）分子量1,000未満で且つ水酸基価120～1,000mg KOH/gのポリオール化合物を含有せしめることにより、組成物の硬化性をより向上でき、又より一層の高固形分化ができる。

【0084】ポリオール化合物（D）は、高固形分化と硬化性の観点から、1分子中に水酸基を2個以上、好ましくは3個以上有し、分子量1,000未満、好ましくは200～900で、かつ水酸基価120～1,000mg KOH/g、好ましくは150～800mg KOH/gを有する化合物である。

【0085】ポリオール化合物（D）は、加熱硬化時に、エポキシド（B）中の加水分解性アルコキシシリル基やエポキシ基と反応して硬化に寄与する。また化合物



【0092】等を挙げることができる。

【0093】本発明塗料組成物において、ポリオール化合物（D）は、（A）、（B）及び（C）成分の合計100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは5～30重量部の範囲で使用することができる。

【0094】本発明硬化性塗料組成物には、必要に応じて、硬化触媒を配合することができる。使用できる硬化触媒としては、カルボキシル基とエポキシ基との架橋反応に有効な触媒として、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルフォスフィウムブロマイド、トリフェニルベンジルフォスフィウムクロライド等の4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等を挙げることができる。これらの内、4級塩触媒が好適である。さらに、該4級塩に該4級塩とほぼ当量のモノブチルリン酸、ジブチルリン酸等のリン酸化合物を配合したものは、上記触

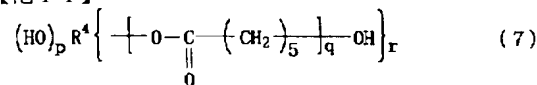
（D）は、低分子量であり、塗料の低粘度化に寄与することができる。

【0086】ポリオール化合物（D）としては、上記条件を満たすものであれば特に制限なく使用することができる。

【0087】好ましいポリオール化合物（D）としては、例えば、下記一般式

【0088】

【化11】

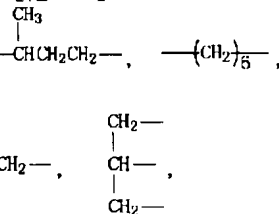


【0089】（式中、R<sup>4</sup>は、炭素原子数2～10を有する（p+r）価の炭化水素基を示す。また、qは1～3の整数を、pは0～2の整数を、rは1～3の整数を、（p+r）は2～4の整数を、それぞれ示す。）で表される化合物、アクリルオリゴマーなどを挙げることができる。

【0090】上記のR<sup>4</sup>で示される炭素原子数2～10を有する（p+r）価の炭化水素基としては、例えば、

【0091】

【化12】



媒作用を損なうことなく塗料の貯蔵安定性を向上させ且つ塗料の電気抵抗値の低下によるスプレー塗装適性の低下を防ぐことができる点から、好ましい。

【0095】また、エポキシド（B）がビニル系重合体（B-1）であって加水分解性アルコキシシリル基を有する場合、該加水分解性アルコキシシリル基の架橋反応に有効な触媒として、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等の錫触媒；テトラブチルチタネート等のチタン系触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等を挙げることができる。

【0096】上記の硬化触媒は、それぞれ単独でも使用可能であるし、併用してもよいが、硬化性、貯蔵安定性等の点から、それぞれ異なる触媒作用を有するものを併用することが望ましい。

【0097】また、本発明塗料組成物には、必要に応じて、配合溶剤や空気中に存在する水分による塗料の劣化を抑制するために、オルト酢酸トリメチル等のいわゆる

脱水剤の使用も可能である。

【0098】本発明塗料組成物には、必要に応じて、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等の公知一般の顔料を配合できる。

【0099】着色顔料としては、例えばキナクリドンレッド等のキナクリドン系、ピグメントレッド等のアゾ系、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ペリレンレッド等のフタロシアニン系等の有機顔料、酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料、アルミニウムフレーク、ニッケルフレーク、銅フレーク、真鍮フレーク、クロムフレーク、パールマイカ、着色パールマイカ等のメタリック系顔料等を挙げることができる。

【0100】本発明塗料組成物には、更に必要に応じて、例えばポリエステル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の各種樹脂を添加することも可能である。また、例えばメラミン樹脂、ブロックイソシアネート等の架橋剤を少量併用することも可能である。更にまた、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤等の一般的な塗料用添加剤を配合することも可能である。

【0101】本発明塗料組成物は、有機溶剤型の高固形分塗料組成物として使用される。溶剤としては、各種の塗料用有機溶剤、例えば、芳香族又は脂肪族炭化水素系溶剤；アルコール系溶剤；エステル系溶剤；ケトン系溶剤；エーテル系溶剤等が使用できる。使用する有機溶剤は、配合する重合体の調製時に用いたものをそのまま用いても良いし、更に適宜加えても良い。該組成物の固形分濃度としては、65重量%以上の高固形分とすることができる。好ましい固形分濃度は、65～85重量%程度である。

【0102】本発明塗料組成物は、常法により各種の被塗物素材に塗装され、通常、約100～180℃の温度で、10～60分間程度の加熱条件により、十分に硬化し、耐酸性に優れた塗膜を形成する。

【0103】本発明の上塗り塗膜形成方法は、素材に着色ベースコート及びクリヤートップコートを順次形成させてなる上塗り塗膜形成方法において、該クリヤートップコートを形成する塗料として、前記本発明塗料組成物を使用するものである。

【0104】上塗り塗膜を形成するための素材としては、具体的には、化成処理した鋼板にプライマーを電着塗装し、必要に応じて中塗り塗料を塗装した素材、各種プラスチック素材（必要に応じて表面処理、プライマー塗装、中塗り塗装等を行ったもの）、これらのものが組み合わさった複合部材等が挙げられる。

【0105】本発明の上塗り塗膜形成方法においては、本発明塗料組成物をクリヤートップコート用塗料組成物として、着色顔料を配合することなく使用しても良く、又必要に応じて、着色ベースコートが完全に隠蔽しなくなる程度まで、着色顔料を配合することができる。

【0106】本発明塗膜形成方法は、特に、自動車外板等の上塗り塗膜の形成方法として適している。該形成方法としては、自動車工業分野で公知の塗装系、例えば着色ベースコート／クリヤートップコートを2コート1ベーク方式又は2コート2ベーク方式等で形成する方法；着色ベースコート／クリヤートップコート／クリヤートップコートを3コート1ベーク方式又は3コート2ベーク方式等で形成する方法等が適用できる。

【0107】本発明上塗り塗膜形成方法として最も好ましいのは、素材に着色ベースコートを形成する塗料を塗装した後、硬化させることなく、該塗装面にクリヤートップコートを形成する塗料を塗装し、次いで両塗膜を加熱硬化させてなる2コート1ベーク方式である。

【0108】次に、前記本発明塗料組成物であるクリヤートップコート用塗料組成物を用いた2コート1ベーク方式による塗装方法について説明する。

【0109】この2コート1ベーク方式においては、前記素材の上に、まず着色ベースコート用塗料組成物をスプレー塗装等の常法で塗装する。

【0110】着色ベースコート用塗料組成物としては、着色顔料を配合した前記本発明塗料組成物を使用しても良いし、従来から上塗り塗膜形成方法で使用されている、それ自体公知の着色ベースコート用塗料組成物を使用しても良い。

【0111】それ自体公知の着色ベースコート用塗料組成物としては、例えば、アクリル樹脂／アミノ樹脂（メラミン樹脂等、以下同じ）系、アルキド樹脂／アミノ樹脂系、ポリエステル樹脂／アミノ樹脂系、アクリル樹脂／ポリイソシアネート系、アルキド樹脂／ポリイソシアネート系、ポリエステル樹脂／ポリイソシアネート系等を硬化性樹脂成分とし、このものに前記着色顔料を配合してなる塗料組成物が挙げられる。これらの公知の着色ベースコート用塗料組成物の形態は、特に制限されず、有機溶剤型、非水分散液型、水溶液型、水分散液型、高固形分型等の任意の形態のものが使用できる。

【0112】また、スプレー塗装する場合に用いる塗装機としては、通常のエアースプレーガン、エアレススプレーガン、エアースプレー方式静電塗装機、エアレススプレー方式静電塗装機、回転霧化式静電塗装機等を用いることができる。

【0113】着色ベースコート用塗料組成物の膜厚は約10～30μm（硬化後）の範囲が好ましい。着色ベースコート用塗料組成物を塗装した後、数分間室温に放置するか、約50～80℃の範囲の温度で数分間強制乾燥するかした後、本発明塗料組成物であるクリヤートップコート用塗料組成物を塗装する。

【0114】クリヤートップコート用塗料組成物の塗装方法及び塗装機は、着色ベースコート用塗料組成物の場合と同様のものを使用することができる。

【0115】クリヤートップコート用塗料組成物の膜厚

10

20

30

40

50

は約 20～80  $\mu\text{m}$  (硬化後) の範囲が好ましい。

【0116】次いで、着色ベースコート塗装塗膜及びクリヤートップコート塗装塗膜の両者を、加熱により同時に硬化させる。この場合の加熱条件は、約 100～180℃の温度で、10～60 分間程度が好適である。

【0117】本発明の上塗り塗膜形成方法では、着色ベースコートを形成する塗料が水性塗料であるか、又はスプレー塗装時の固形分濃度が通常 15～65 重量%程度 (通常 10～55 容量%程度に相当) の有機溶剤型塗料であり、クリヤートップコートを形成する塗料がスプレー塗装時の固形分濃度が通常 65～85 重量%程度 (通常 58～82 容量%程度に相当) の有機溶剤型塗料であるのが好ましい。

【0118】上記本発明塗膜形成方法により塗装された物品は、耐酸性に優れた塗膜を有しており、特に自動車外板等に好適である。

【0119】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。尚、各例における部及び%は、いずれも重量基準である。

【0120】製造例 1 ポリオールと 1, 2-酸無水物との付加反応により生成するハーフエステル (a-1) の製造

攪拌機、温度計、冷却管を装備した 5 リットルのガラス製フラスコに、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール 236 部、トリメチロールプロパン 134 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 1078 部及びキシレン 780 部を仕込み、窒素雰囲気下で 120℃に昇温し、反応させた。

n-ブチルメタクリレート	432 部
イソブチルメタクリレート	346 部
ラウリルメタクリレート	360 部
スチレン	72 部
メタクリル酸	86 部
アクリル酸	144 部
p-tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	72 部

次いで、30 分間熟成したあと、更に 3-メトキシブチルアセテート 277 部及び p-tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 14.4 部の混合物を 2 時間かけて滴下し、その後 2 時間熟成して、カルボキシル基含有アクリル系重合体 (a-2) の溶液を得た。

【0124】得られた重合体液のポリマー固形分は 70%、ガードナー粘度 (25℃) V であった。この重合体の数平均分子量は 3,000 であった。また、この重合体の酸価は 117 mgKOH/g であった。

【0125】製造例 4 シリル化合物 (s-2) の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下装置を備えた容量 3 リットルの四つ口フラスコに、上記製造例 3 で得た固形分 70% のカルボキシル基含有アクリル系重合体 (a-2) 溶液 1710 g 及びピリジン 232 g

反応混合物をこの温度に 4 時間保った後に冷却し、固形分 65%、ガードナー粘度 (25℃) R、酸価 271 mgKOH/g のハーフエステル (a-1) の溶液を得た。

【0121】製造例 2 シリル化合物 (s-1) の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下装置を備えた容量 3 リットルの四つ口フラスコに、上記製造例 1 で得た固形分 65% のハーフエステル (a-1) 溶液 1429 g 及びピリジン 389 g を加えた後、窒素雰囲気下、攪拌しながらトリメチルクロロシラン 582 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃にて 6 時間攪拌し、ついで減圧下で未反応物及び溶剤を取り除き濾過を行った。その後、加熱残分が 80% となるようにキシレンを加え、ガードナー粘度 B のシリル化合物 (s-1) 溶液を得た。このものは、ハーフエステル (a-1) のカルボキシル基の 80 モル%がトリメチルシリル化されたものである。

【0122】製造例 3 カルボキシル基を有するアクリル系重合体 (a-2) の製造

攪拌機、温度計、冷却管を装備した 5 リットルのガラス製フラスコに、キシレン 553 部及び 3-メトキシブチルアセテート 276 部を仕込み、電熱マントルで 125℃まで加熱し、その温度にて、下記モノマー組成の混合物を均等に 4 時間かけて滴下した。尚、p-tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートは重合開始剤である。

【0123】

432 部
346 部
360 部
72 部
86 部
144 部
72 部

を加えた後、窒素雰囲気下、攪拌しながらトリメチルクロロシラン 290 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃にて 6 時間攪拌し、ついで減圧下で未反応物及び溶剤を取り除き濾過を行った。その後、加熱残分が 80% となるようにキシレンを加え、ガードナー粘度 N のシリル化合物 (s-2) 溶液を得た。このものは、該アクリル系重合体 (a-2) のカルボキシル基の 80 モル%がトリメチルシリル化されたものである。

【0126】製造例 5 エポキシ基及び水酸基を有するビニル系重合体 (b-1) の製造

攪拌機、温度計、冷却管を装備した 5 リットルのガラス製フラスコに、キシレン 410 部及び n-ブタノール 77 部を仕込み、電熱マントルで 125℃まで加熱し、その温度にて、下記モノマー組成の混合物を均等に 4 時間かけて滴下した。尚、アゾビスイソブチロニトリルは重

合開始剤である。

グリシジルメタクリレート	504部
アクリル酸4-ヒドロキシn-ブチル	72部
n-ブチルアクリレート	360部
スチレン	288部
アゾビスイソブチロニトリル	72部

次いで、30分間熟成したあと、更にキシレン90部、n-ブタノール40部及びアゾビスイソブチロニトリル14.4部の混合物を2時間かけて滴下し、その後2時間熟成して、アクリル系重合体(b-1)の溶液を得た。

【0128】得られた重合体液のポリマー固形分は70%、ガードナー粘度(25℃)Yであった。この重合体の数平均分子量は2,000であった。また、この重合体のエポキシ基含有量は2.12ミリモル/g、水酸基価は26mgKOH/gであった。

グリシジルメタクリレート	504部
アクリル酸4-ヒドロキシn-ブチル	72部
γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	216部
n-ブチルアクリレート	360部
スチレン	288部
アゾビスイソブチロニトリル	72部

次いで、30分間熟成したあと、更にキシレン90部、n-ブタノール40部及びアゾビスイソブチロニトリル14.4部の混合物を2時間かけて滴下し、その後2時間熟成して、アクリル系重合体(b-2)の溶液を得た。

【0131】得られた重合体液のポリマー固形分は70%、ガードナー粘度(25℃)Tであった。この重合体の数平均分子量は2,000であった。また、この重合体のエポキシ基含有量は2.12ミリモル/g、水酸基価は26mgKOH/g、エトキシシリル基含有量は1.55ミリモル/gであった。

【0132】製造例7 架橋重合体微粒子(c-1)の製造

攪拌装置、温度計、冷却管及び加熱マントルを備えた1リットルフラスコに、脱イオン水3547.5部及び50%「ラテムルS-120A」(花王(株)製、商品名、スルホコハク酸系アリル基含有アニオン性反応性乳化剤)20部を仕込み、攪拌しながら90℃まで昇温した。これに、水溶性アゾアミド重合開始剤である「VA-086」(和光純薬工業(株)製、商品名、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド])12.5部を脱イオン水500部に溶解した水溶液の20%を加えた。15分後にスチレン150部、メチルメタクリレート550部、n-ブチルアクリレート150部、2-ヒドロキシエチルアクリレート50部及び1,6-ヘキサジオールジア

γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	5部
スチレン	10部

【0127】

【0129】製造例6 エポキシ基、水酸基及び加水分解性アルコキシシリル基を有するビニル系重合体(b-2)の製造

10 攪拌機、温度計、冷却管を装備した5リットルのガラス製フラスコに、キシレン410部及びn-ブタノール77部を仕込み、電熱マントルで125℃まで加熱し、その温度にて、下記モノマー組成の混合物を均等に4時間かけて滴下した。尚、アゾビスイソブチロニトリルは重合開始剤である。

【0130】

クリレート100部からなるモノマー混合物の5%を加えた。ついで、さらに30分間攪拌した後、残りのモノマー混合物及び重合開始剤の滴下を開始した。モノマー混合物の滴下は3時間で、重合開始剤の滴下は3.5時間かけてそれぞれ行ない、その間重合温度は90℃に保った。重合開始剤水溶液の滴下終了後も30分間加熱して90℃に保った後室温に冷却し、濾布を用いて取り出し、固形分20%の水溶性架橋重合体微粒子水分散液を得た。

【0133】この水分散液をステンレスバット上で60℃の電気熱風式乾燥機中で乾燥させ、固形樹脂として取り出した。しかる後、60℃に加熱したキシレン/n-ブチルアルコール=50/50(重量比)の混合溶剤中に分散させて固形分濃度15%の架橋重合体微粒子(c-1)分散液を得た。

【0134】得られた分散液は、ガードナー粘度(25℃)A2、重合体微粒子の平均粒子径は70nm(コールター社製、「ナノサイザーN-4」で測定)であった。

【0135】製造例8 架橋重合体微粒子(c-2)の製造

(1)分散安定剤樹脂の製造

キシレン100部を120℃に加熱し、下記のモノマー及び重合開始剤を3時間で滴下し、滴下後2時間熟成を行なった。

【0136】

5部
10部

25	26
n-ブチルメタクリレート	35部
2-エチルヘキシルメタクリレート	25部
ラウリルメタクリレート	25部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4部
得られたアクリル樹脂(分散安定剤樹脂)ワニスは、不揮発分50%、ガードナー粘度(25℃)B、該樹脂の重量平均分子量約10,000であった。	【0137】
(2) 架橋重合体微粒子の非水分散液の製造	
ヘプタン	100部
上記の分散安定剤樹脂ワニス	83部
をフラスコに仕込み、加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤を3時間かけて滴下し、さらに2時間熟成して固形分濃度50%の架橋重合体微粒子(c-2)分散液を得た。	【0138】
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	20部
スチレン	15部
アクリロニトリル	15部
メチルメタクリレート	50部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	2部
得られた分散液は、ガードナー粘度(25℃)A1、重合体微粒子の平均粒子径は300nm(コールター社製、「ナノサイザーN-4」で測定)であった。	20
【0139】製造例9 水性着色ベースコート用塗料組成物(M-1)の製造	
(1) アクリル樹脂水分散液(W-1)の調製	
反応容器内に、脱イオン水140部、30%「Newcol 707SF」(日本乳化剤(株)製、商品名、界面活性剤)2.5部及び下記の単量体混合物(1)80部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム4部及び脱イオン水42部からなる単量体乳化物を4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加えた。添加終了後1時間熟成を行なった。	【0140】
単量体混合物(1)	
メチルメタクリレート	55部
スチレン	10部
n-ブチルアクリレート	9部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5部
メタクリル酸	1部
次に、80℃で下記の単量体混合物(2)20.5部と3%過硫酸アンモニウム4部を同時に1.5時間かけて反応容器に並列滴下した。添加終了後1時間熟成し、30℃で200メッシュのナイロクロスで濾過した。このものにさらに脱イオン水を加えジメチルアミノエタノールでpH7.5に調整し、平均粒子径0.1μm、Tg(ガラス転移温度)46℃、不揮発分20%のアクリル樹脂水分散液W-1を得た。	【0141】
単量体混合物(2)	
メチルメタクリレート	5部
n-ブチルアクリレート	7部
2-エチルヘキシルアクリレート	5部
メタクリル酸	3部
30%「Newcol 707SF」	0.5部
(2) アクリル樹脂水溶液(W-2)の調製	
反応容器にブチルセロソルブ60部及びイソブチルアルコール15部を加えて窒素気流中で115℃に加温した。115℃に達してから、n-ブチルアクリレート26部、メチルメタクリレート47部、スチレン10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸6部及びアゾビスイソブチロニトリル1部の混合物を3時間かけて加えた。添加終了後115℃で30分間熟成し、アゾビスイソブチロニトリル1部とブチルセロソ	50
ルブ115部の混合物を1時間にわたって加え、30分間熟成後50℃で200メッシュのナイロクロスで濾過した。得られた反応生成物の酸価は48、粘度Z4(ガードナー泡粘度計)、不揮発分55%、Tg45℃であった。このものをジメチルアミノエタノールで当量中和し、さらに脱イオン水を加えることによって、不揮発分50%のアクリル樹脂水溶液(W-2)を得た。	【0142】

## (3) 水性着色ベースコート用塗料組成物 (M-1) の調製

アクリル樹脂水分散液 (W-1)	275部
アクリル樹脂水溶液 (W-2)	40部
「サイメル350」 (三井サイテック (株) 製、商品名、メラミン樹脂)	25部
「アルミペーストAW-500B」 (旭化成メタルズ社製、商品名、メタリック顔料)	20部
ブチルセロソルブ	20部
脱イオン水	253部

を混合し、「チクゾールK-130B」 (共栄社油脂化学工業社製、商品名、増粘剤) を添加して、B型粘度計 (ローター回転数 6 rpm) で 3,000 cps になるように粘度を調整して不揮発分約 19% のメタリック水性塗料組成物 (M-1) を得た。

## 【0143】実施例 1~7 及び比較例 1~6

表 1 に示す配合 (固形分量で表示) で樹脂混合溶液を調製した後、テトラブチルアンモニウムブロマイドとモノブチリン酸の等モル配合物 2 部、「チヌビン900」 (商品名、チバガイギー社製、紫外線吸収剤) 1 部及び「BYK-300」 (商品名、ビッグケミー社製、表面調整剤) 0.1 部を加えて「スワゾール1000」 (コスモ石油 (株) 製、商品名、炭化水素系溶剤) で希釈し、粘度 30 秒 (フォードカップ #4/20℃) に調整して、本発明塗料組成物及び比較の塗料組成物を調製し

た。塗装時の不揮発分を測定した結果を表 1 に併記した。

【0144】また、得られた各組成物の貯蔵安定性を下記の方法で試験した。

【0145】貯蔵安定性: 粘度 30 秒の組成物 150 g を密封ガラス瓶に入れ、40℃で2週間貯蔵した後の粘度 (フォードカップ #4/20℃) を測定して増粘の程度を調べた。評価基準は次の通りである。

【0146】A が粘度 45 秒未満で貯蔵安定性が良好、B が粘度 45 秒以上 60 秒未満で貯蔵安定性がやや劣る、C が粘度 60 秒以上で貯蔵安定性が劣る、を夫々示す。

【0147】試験結果を表 1 に併記した。

【0148】

【表 1】

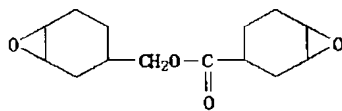
成 分	実 施 例							比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
化合物 (A)													
s-1 (製造例 2)	35	35		45	45	45	57						
s-2 (製造例 4)			50										
a-1 (製造例 1、比較用)								35	35		45	45	45
a-2 (製造例 3、比較用)										50			
エポキシド (B)													
b-1 (製造例 5)	62			32				62			32		
b-2 (製造例 6)		62	47		32	42			62	47		32	42
b-3				20	20	10	40				20	20	10
架橋重合体微粒子 (C)													
c-1 (製造例 7)	3	3		3	3	3	3	3	3		3	3	3
c-2 (製造例 8)			3							3			
ポリオール化合物 (D)													
d-1						10							10
塗装時不揮発分 (粘度 30 秒、重量%)	67	71	66	72	77	75	82	49	54	46	58	62	60
貯蔵安定性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	B	B

40

【0149】表 1 において、エポキシド (B) として用いた (b-3) は式

【0150】

【化 13】

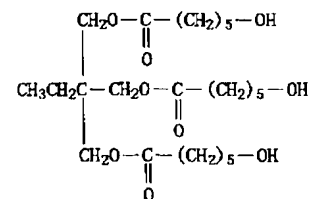


【0151】で表される 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシ

レートである。また、ポリオール化合物 (D) として用いた (d-1) は、式

【0152】

【化 14】



50

【0153】で表される。

【0154】実施例8～14及び比較例7～12  
上記実施例1～7及び比較例1～6で得た各塗料組成物をクリアトップコート用塗料組成物として用いて、2コート1ベークによる上塗り塗膜を、次のようにして形成した。

【0155】リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板上にエポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚約20 $\mu$ mとなるように電着塗装し、170℃で20分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで研ぎ、石油ベンジンで拭いて脱脂し、次いで自動車用中塗りサーフェーサーを乾燥膜厚約25 $\mu$ mになるようにエアー

スプレー塗装し、140℃で30分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥し、次いで石油ベンジンで拭いて脱脂し試験用の素材とした。

【0156】次いで、この素材上に前記製造例9で得た水性着色ベースコート用塗料組成物(M-1)を硬化膜厚で20 $\mu$ mになるように塗装し、80℃で10分間強制乾燥後、その塗面に上記クリアトップコート用塗料組成物を硬化膜厚で40 $\mu$ mになるように塗装し、140℃で30分間加熱し、両塗膜を硬化せしめて、上塗り塗膜を形成した。

【0157】塗装作業性の試験を下記のようにして、行なった。

【0158】ワキ限界膜厚：静止した垂直面に塗装した場合におけるワキの生じない限界膜厚( $\mu$ m)で示した。

【0159】タレ限界膜厚：静止した垂直面に塗装した場合におけるタレの生じない限界膜厚( $\mu$ m)で示した。

【0160】また、得られた上塗り塗膜の性能試験を下記のようにして、行なった。

【0161】塗膜外観：塗膜の平滑性を目視で評価し

た。評価基準は、次の通りである。

【0162】Aが塗膜に異常が無く平滑性に優れる、Bがコブ肌又はかなりの凹凸が認められ平滑性が劣る、を夫々示す。

【0163】耐酸性：40%硫酸溶液に試験塗板を1/2浸漬し、50℃で5時間放置した後、水洗し、塗面を観察した。評価基準は、次の通りである。

【0164】Aが全く変化がない、Bが塗面に異常はないが、浸漬部と非浸漬部の境界にわずかに段差が認められる、Cが塗面が白化した、を夫々示す。

【0165】耐衝撃性：デュポン衝撃試験器を用い、撃心先端半径1/2インチ、落錘重量500gで試験した。塗面に割れ目の入らない最高高さ(5cm刻み)で評価した。50cmでも塗面に割れ目が入らない場合は50<と記載する。

【0166】耐水性：40℃温水に240時間浸漬した後、水洗して塗面を観察した。評価基準は、次の通りである。

【0167】Aが全く変化がない、Bがわずかにツヤビケした、Cが塗面が白化した、を夫々示す。

【0168】リコート付着性：各塗料を140℃で30分間焼付後、その上に同じ上塗り塗料(ベースコート/クリアーコート)を同様に塗装し、120℃で30分間焼付後、1mm間隔でクロスカット100個を入れ、セロテープで剥離した時の1回割と2回割の塗膜間での付着性を調べた。評価基準は、次の通りである。

【0169】Aが全く剥離が認められない、Bがわずかに剥離が認められる、Cが著しい剥離が認められる、を夫々示す。

【0170】試験結果を表2に示した。

【0171】

【表2】



表 2

		実 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
ベースコート用塗料		M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
クリアーコート用塗料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
性 能	ワキ限界膜厚( $\mu\text{m}$ )	60	55	60	60	60	60	60
	タレ限界膜厚( $\mu\text{m}$ )	45	55	45	50	50	50	50
	塗膜外観	A	A	A	A	A	A	A
	耐酸性	A	A	A	A	A	A	A
	耐衝撃性	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<
	耐水性	A	A	A	A	A	A	A
	リコート付着性	A	A	A	B	A	A	B

		比 較 例					
		7	8	9	10	11	12
ベースコート用塗料		M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
クリアーコート用塗料		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
性 能	ワキ限界膜厚( $\mu\text{m}$ )	50	50	45	55	55	55
	タレ限界膜厚( $\mu\text{m}$ )	45	45	55	50	50	50
	塗膜外観	A	A	A	A	A	A
	耐酸性	A	A	A	A	A	A
	耐衝撃性	50<	50<	50<	50<	50<	50<
	耐水性	A	A	A	A	A	A
	リコート付着性	A	A	B	A	A	A

【0172】上記表2に示される通り、クリアーコート用塗料として、本発明塗料組成物を用いる場合には、本発明塗料組成物の固形分濃度が比較塗料組成物のそれよりも高いものにも拘わらず、比較塗料組成物を用いる場合と同等の諸性能が発揮されることが明らかである。

【0173】

【発明の効果】本発明によれば、固形分濃度が65重量%以上という有機溶剤型熱硬化性高固形分塗料組成物及びそれを用いる上塗り塗膜形成方法が提供され、該組成物又は該方法により耐酸性に優れた塗膜を形成でき、且

つ低温硬化性、貯蔵安定性及びリコート付着性にも優れているという顕著な効果が奏される。

【0174】本発明組成物がこのように高固形分化できるのは、化合物(A)のカルボキシル基が特定のシリル化をしていることにより、カルボキシル基による組成物の増粘を抑制できることによるものである。シリル化されたカルボキシル基は、加熱硬化時にシリル基が解離してフリーのカルボキシル基を再生し、このカルボキシル基がエポキシ基と架橋反応するので、硬化性も良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 ▲藪▼田 元志  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72)発明者 奥村 保正  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内